# Studien in der Triphenylmethangruppe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

kgl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt

am 3. Juli 1903

von

Richard Hallensleben

aus Harsleben.

ACAD. LUDWIG MAX. BIBL.

Würzburg.

C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.

1904.

Den Manen meiner Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir ein tiefempfundenes Bedürfnis, auch an dieser Stelle meinem innigst verehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. *A. von Baeyer*

auf dessen Anregung hin und unter dessen tatkräftig fördernder Leitung diese Arbeit entstand, herzlichst zu danken für das mir stets gezeigte wohlwollende Interesse, womit er meine Studien in jeder Weise zu fördern suchte.

# Einleitung und theoretischer Teil.

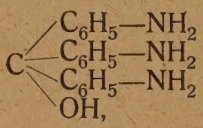
Bei der Verfolgung des Studiums der basischen Eigenschaften des Sauerstoffs zogen *A. von Baeyer* und *V. Villiger*[1]) auch die sauerstoffhaltigen Derivate des Triphenylmethans in den Kreis ihrer Untersuchungen. Hierbei drängte sich von selbst die Frage auf, nach dem Zusammenhang zwischen Färbung einerseits und chemischer Konstitution andererseits. Bis dahin war man allgemein der Ansicht gewesen, dass die Färbung organischer Verbindungen geknüpft ist an das Vorhandensein von sogenannten chromophoren Gruppen im Molekül, die dann in Verbindung mit doppelten Bindungen die Farbe veranlassen sollen. *Nietzki*[2]) gibt dieser Auffassung Ausdruck in der Einleitung zu seinem vortrefflichen Lehrbuch, indem er sagt: „Es ist zweifellos, dass die Färbung organischer Kohlenstoffverbindungen durch das Vorkommen gewisser, meist mehrwertiger Gruppen in denselben bedingt wird. Solche Gruppen, welche wohl stets aus mehreren Elementaratomen zusammengesetzt sein müssen, zeigen alle das gemeinsame Verhalten, dass sie Wasserstoff aufzunehmen imstande sind. Sie gehören zu den ungesättigten Radikalen. Durch Aufnehmen von Wasserstoff verlieren dieselben die Fähigkeit, Färbungen zu erzeugen."

[1]) B 35, 1189 [1902].

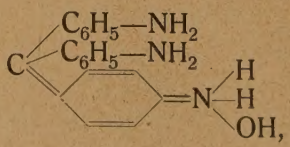
[2]) Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe. IV. Aufl. S. 2 [1901].

Es ist dies im Wesentlichen ein Ausdruck der von *N. O. Witt*[1]) zuerst aufgestellten Theorie über das Wesen der Farbstoffe, die *Nietzki*[2]) in folgenden Sätzen zusammenfasst: „Die Farbstoffnatur eines Körpers ist bedingt durch die Anwesenheit einer gewissen Atomgruppe, welche als farbgebende oder Chromophor zu bezeichnen ist. Durch den Eintritt des Chromophors entsteht zunächst ein mehr oder weniger gefärbter Körper, welcher jedoch kein Farbstoff ist; für die eigentliche Erzeugung eines solchen ist der Eintritt eines oder mehrerer Radikale notwendig, welche dem Körper salzbildende (saure oder basische) Eigenschaften verleihen. Solche Körper, welche nur das Chromophor enthalten, bezeichnet *Witt* als Chromogene. Erst durch den Eintritt von salzbildenden Gruppen werden die Chromogene zu wirklichen Farbstoffen."

Als Chromophor kommt bei den Triphenylmethanfarbstoffen hauptsächlich die chinoïde Gruppe in Betracht, indem man annimmt, dass ein Benzolring unter Umlagerung seiner Doppelbindungen eine Atomgruppierung enthält, wie sie den Chinonen als eigentümlich angenommen wird. So liegt z. B. dem Pararosanilin die farblose Base

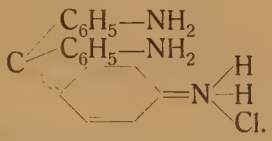


das Triamidotriphenylcarbinol, zu Grunde. Diese geht nach obiger Theorie bei der Farbstoffbildung unter Chinoïdwerden eines Benzolkernes in die Ammoniumbase

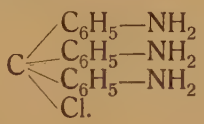


[1]) B. 9, 522 [1876].
[2]) l. c. pag. 3.

die rote Farbbase von *Homolka*[1]), über, die dann durch Salzbildung mit Säuren den Farbstoff liefert. Die rote Ammoniumbase ist von *Homolka* in Lösung beobachtet worden. Das salzsaure Pararosanilin oder Parafuchsin ist dann folgendermassen zusammengesetzt:




*Rosenstiehl*[2]) fasst jedoch die Rosanilinsalze als Carbinolester auf, so z. B. das Parafuchsin als




Durch die Ergebnisse der *von Baeyer* und *Villiger*'schen Arbeiten wird nun die *Nietzki*'sche Ansicht, die sich allgemeiner Geltung erfreut, insofern nicht widerlegt, dass zwar keine vollständig mit Wasserstoff gesättigte Verbindung bekannt ist, die gefärbt ist, aber sie haben gezeigt, dass bis dahin der Begriff, „ungesättigte Gruppe" zu eng aufgefasst wurde. Das Benzol besitzt nämlich unter Umständen auch chromophore Eigenschaften, obgleich es sich mit gewöhnlichen Mitteln nicht hydrieren lässt und wegen seiner Stabilität in der Regel auch nicht als ungesättigt betrachtet wird. Das wesentlich neue Resultat der *von Baeyer* und *Villiger*'schen Untersuchungen ist also, dass der Grund der Färbung absolut nicht immer auf der Bildung einer mit Salzbildung verknüpften chinoïden Gruppe beruht, sondern dass viele Verbindungen existieren, denen die Eigenschaft der Färbung bei der Salzbildung als solche eigentümlich ist, in denen also das Benzol selbst als Chromophor wirkt. Das Benzol

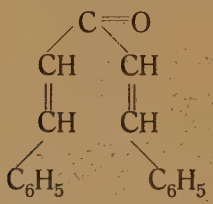
---

[1]) Nietzki. l. c. pag. 122.
[2]) Nietzki. l. c. pag. 121.

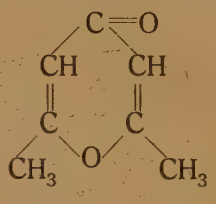
an und für sich ist allerdings kein Chromophor, auch kompliziertere Verbindungen, wie Diphenylmethan, Naphtalin, Fluoren etc. zeigen keine färbenden Eigenschaften mit Säuren. Steht aber der Benzolkern in Verbindung mit doppelten Bindungen, so tritt die chromophore Eigenschaft des Benzols hervor. Zum Beispiel das Dibenzalaceton

$$C_6H_5—CH=CH—C=O\,CH=CH—C_6H_5$$

bildet mit Salzsäure ein intensiv organge gefärbtes Salz, was auch schon *Claisen*[1]), dem Entdecker dieses Körpers, aufgefallen war. Das jodwasserstoffsaure Salz ist sogar schwarz. Da diese Eigenschaft des Dibenzalacetons, mit Säuren gefärbte Salze zu liefern, zuerst an den Halogenwasserstoffsäuren beobachtet wurde, nannten *von Baeyer* und *Villiger* sie „Halochromie", und übertrugen diesen Namen dann auch auf das Verhalten der anderen, von ihnen in Untersuchung genommenen Körper. Dass die Färbung mit Säuren nicht von der zwischen den beiden Benzolringen befindlichen Gruppe herrührt, beweist die absolute Farblosigkeit der Salze des Dimethylpyrons, das dieselbe Atomgruppierung hat:



Dibenzalaceton.

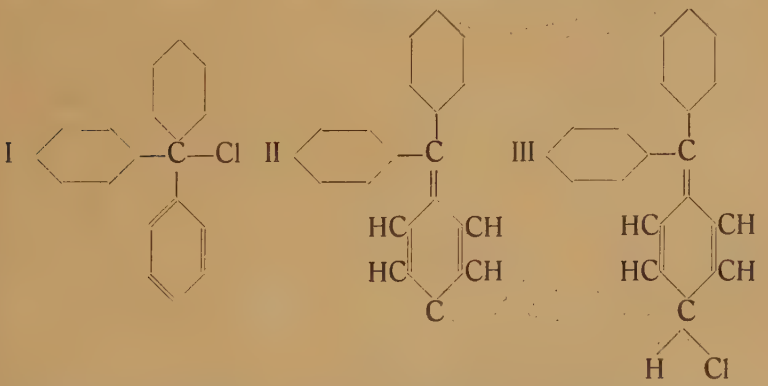


Dimethylpyron.

Gegen diese Annahme liess sich zunächst der Einwand erheben, dass bei dieser Salzbildung eine Umlagerung unter gleichzeitiger Entstehung einer chromophoren Gruppe stattfindet. Hierbei käme nur die Bildung einer chinoïden Gruppe in Betracht, und tatsächlich haben auch *Kehrmann* und *Wenzel*[2]) die Konstitution der gelb gefärbten Doppelsalze

[1]) Ann. 223, 142 (1884).
[2]) B 34, 3815 (1901).

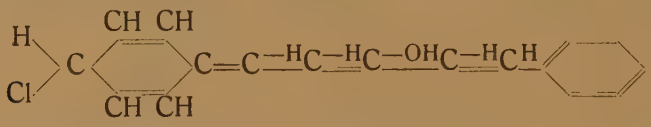
des Triphenylchlormethans mit Metallchloriden so zu erklären versucht, dass sie für das Triphenylchlormethan die Existenz zweier desmotropen Formen, einer farblosen und einer gelbgefärbten, annahmen. Sie fanden nämlich, dass Triphenylchlormethan, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, sich darin gerade wie Kochsalz unter Entwicklung von Salzsäuregas zu einer goldgelben Flüssigkeit löste. Diese Lösung liess sich mit ziemlich viel Wasser verdünnen, ohne dass Entfärbung oder dauernde Bildung eines Niederschlages entstand. Bei weiterem Zusatz von Wasser entfärbte sich die Lösung vollständig, und der entstehende weisse Niederschlag erwies sich als reines Triphenylcarbinol. Andererseits versetzten sie die Lösung des Triphenylcarbinols mit rauchender Salzsäure, wodurch sie sich momentan gelb färbte. Die Färbung verschwand jedoch sehr bald und das Carbinol zeigte sich in Chlorid umgewandelt. Weit beständiger war die Erscheinung bei Anwendung einer Eisessiglösung des Carbinols oder des Chlorids und Zusatz von rauchender Salzsäure. Das farblose Chlorid ist nun nach *Kehrmann*'s Ansicht nach der bisher für Triphenylchlormethan angenommenen Strukturformel zusammengesetzt (Formel I), während



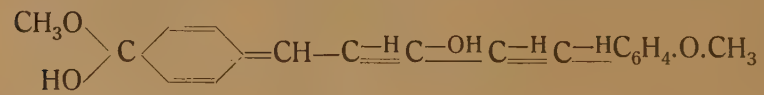

die gelbe Modifikation der Formel (III) entsprechen sollte, indem sie sich dabei auf die Ansicht von *Norris* und *Sanders*[1]) 

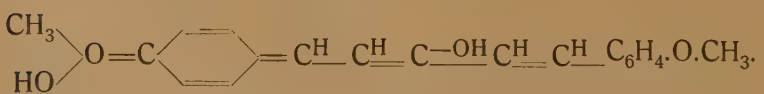
[1]) Am. chem. Journ. 25, 117 [1901].

stützten, die das Triphenylmethyl *Gombergs* als Diphenylphenylenmethan auffassten, und demselben die ein zweiwertiges Kohlenstoffatom aufweisende chinoïde Formel (II) zusprachen. Das gelbgefärbte Triphenylchlormethan sollte aus dem chinoïden Kohlenwasserstoff entstehen durch Anlagerung von Salzsäure an das zweiwertige Kohlenstoffatom, wodurch dieses vierwertig wird, genau wie dreiwertige Stickstoffatome durch Säureaufnahme fünfwertig werden. Das zweiwertige Kohlenstoffatom sollte basische Eigenschaften besitzen. Nach dieser Ansicht müsste also das salzsaure Salz des Dibenzalacetons folgendermassen formuliert werden:



Die Entscheidung über die Richtigkeit der *von Baeyer*schen Ansicht, Färbung durch Halochromie, einerseits, oder der *Kehrmann*schen Ansicht, Färbung durch chinoïde Umlagerung andererseits, konnte nur auf experimentellem Wege gegeben werden. Zur einwandfreien Klarstellung dieser Frage untersuchten *von Baeyer* und *Villiger*[1]) das Verhalten des Dianisalacetons, das sie nach der *Claisen*schen Vorschrift für das Dibenzalaceton darstellten, gegen Säuren, von der Überlegung ausgehend, dass hier im Falle einer Chinonbildung Methylalcohol abgespalten werden musste. Nach *Kehrmann* müsste z. B. dem Sulfat dieses Körpers die eine oder die andere der folgenden Basen zugrunde liegen, je nachdem man den Sauerstoff zwei- oder vierwertig annimmt:

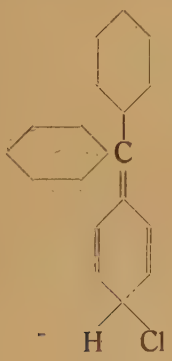




[1]) B. 35, 1191 [1902].

In beiden Fällen müsste Methylalcohol abgespalten werden. Dies war jedoch absolut nicht der Fall und die beiden Forscher zogen daraus den Schluss, dass in den Salzen des Dianisalacetons keine chinoïde Gruppe enthalten ist, sondern dass das Dianisalaceton als ganzer Komplex gefärbte Salze liefert oder, mit anderen Worten, halochrome Eigenschaften besitzt. Die Halochromie des Dianisalacetons ist sogar sehr stark ausgeprägt. Es ist viel basischer als das Dibenzalaceton und die Färbung seiner Salze ist eine dementsprechend viel intensivere. Durch Wasser werden die Salze zersetzt und es konnte nie, selbst beim Kochen nicht, das Auftreten von Methylalcohol nachgewiesen werden, sondern es schied sich stets unverändertes Dianisalaceton wieder ab.

Tritt man nun mit diesen Ergebnissen an die Frage der Konstitution des Triphenylchormethans heran, so erscheint die *Kehrmann*'sche Formulierung im höchsten Grade unwahrscheinlich. Wie schon oben angegeben, soll dem Triphenylchormethan in den Doppelsalzen nach Kehrmann die chinoïde Formel

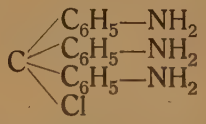



zukommen.

Zunächst müsste eine derartige chinoïde Gruppe viel reaktionsfähiger gegen Oxydations- und Reduktionsmittel sein als das Triphenylchlormethan nach der gewöhnlichen Formel oder das Triphenylcarbinol. Die Doppelsalze zeigten sich aber genau so widerstandsfähig wie das farblose Aus-

gangsmaterial. Ausserdem musste, genau wie beim Dianisalaceton, nach Einführung von Methoxylgruppen in das Triphenylchlormethan resp. Triphenylcarbiuol bei einer chinoïden Umlagerung Holzgeist abgespalten werden. *Von Baeyer* und *Villiger*[1]) erhielten so das Trianisylcarbinol, konnten aber weder bei der Salzbildung desselben mit Säuren, noch bei der Doppelsalzbildung des entsprechenden Chlorides mit Metallchloriden irgendwelche Methylalcoholabspaltung beobachten. *Gomberg*[2]) bewies dann die Unrichtigkeit der *Kehrmann*'schen Formel noch dadurch, dass er aus dem Triphenylchlormethan durch Schwefelsäure die Salzsäure quantitativ entfernte, ohne dass die Lösung etwas von ihrer Farbe eingebüsst hatte. Hieraus folgt, dass die Lösung ihre Farbe nicht dem hypothetischen Chlorid verdankt; sondern sie rührt vielmehr von der Salzbildung des Triphenylcarbinols her, das sich hier wie eine Base verhält. Die Basizität des Triphenylcarbinols bewies *Gomberg*[3]) dadurch, dass er es in trockner Benzollösung resp. absolut ätherischer Lösung durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Triphenylchlormethan umwandelte.

Die Bildung der gefärbten salzartigen Verbindungen beruht also nicht auf einer chinoïden Umlagerung, sondern das an und für sich esterartige Triphenylchlormethan geht durch die Verbindung mit einem negativen Chlorid ohne Verschiebung der doppelten Bindungen in ein Salz über, welches der von *Rosenstiehl* aufgestellten Formel des salzsauren Rosanilins




entspricht, oder anders ausgedrückt, das Triphenyl-methyl *Gombergs* erhält durch die negative Natur des hinzutretenden Metallchlorids metallähnliche Eigenschaften.

[1]) B. 35, 1198 [1901].
[2]) B. 35, 2400 [1901].
[3]) B. 35, 2401 [1902].

Zum besseren Verständnis dieses und des Folgenden sei es mir nun gestattet, mit einigen Worten auf die hervorragenden Arbeiten *Gombergs* [1]) über das Triphenylmethyl einzugehen. *Gomberg* erhielt bei dem Versuche, Hexaphenylaethan durch Einwirkung von Metallen auf Triphenylchlormethan darzustellen, bei Anwendung von molekularem Silber, das er später durch Zink ersetzte einen bei 185° schmelzenden, schwer löslichen, weissen Körper, dessen Analysenzahlen nicht auf das erwartete Hexaphenylaethan stimmten. Er wies dann nach, dass dieser Körper das Produkt einer sekundären Reaktion war, indem nämlich durch die Einwirkung des Metalles auf Triphenylchlormethan des Halogen glatt und quantitativ abgespalten wurde, der so erhaltene, ungesättigte Kohlenwasserstoff, des Triphenylmethyl, sich jedoch sofort durch den Sauerstoff der Luft oxydierte zu Triphenylmethylperoxyd, mit dessen Zusammensetzung die erhaltenen Analysenzahlen sehr gut übereinstimmten. Unter absolutem Ausschluss des Luftsauerstoffs gelang es ihm bald, den ungesättigten Kohlenwasserstoff selbst zu isolieren und zu untersuchen. Er beschreibt ihn als einen farblosen ungesättigten Körper vom Schmelzpunkt 125—128°, dessen Lösungen äusserst rasch zum Triphenylmethylperoxyd oxydiert werden, der mit Jod energisch reagiert unter Bildung von Triphenyljodmethan und mit Aethern und Estern farblose Additionsprodukte bildet, die ungesättigt sind und die Fähigkeit, mit Sauerstoff und Halogen zu reagieren, noch in hohem Masse besitzen. Ausser allem Zweifel war die Existenz des Triphenylmethyls, als es *Gomberg* gelang, das Triphenylmethyl mittelst Essigsäure, die er dann später durch Chloräther ersetzte, quantitativ zu Hexaphenylaethan zu polimerisieren. Das Hexaphenylaethan war kurz vorher schon von *F. Ullmann* und *W. Borsum* [2]) aus Triphenylchlormethan bezw. Triphenylcarbinol in Eisessig

---

[1]) B. 33, 3150: Am. chem. Journ. 25, 317; B. 34, 2726; B. 35' 1822, 2397, 3914.

[2]) B. 35, 2372 [1902].

mittelst Zinn, Stannochlorid und Salzsäure erhalten worden und die Eigenschaften des *Gomberg*'schen Körpers standen mit denen des *Ullmann* und *Borsum*'schen in vollkommener Übereinstimmung. Die Verbindung zeigte einen Schmelzpunkt von 225°, war äusserst beständig gegen oxydierende Mittel z. B. Chromsäuregemisch, und die Analysenzahlen sowie Molekulargewichtsbestimmung bewiesen unwiderleglich, dass hier tatsächlich Hexaphenylaethan vorlag.

Die von *Ullmann* und *Borsum* gefundene schwere Oxydierbarkeit des Hexaphenylaethans liess sich übrigens auch als Argument gegen die *Kehrmann*'sche Auffassung der Konstitution des Triphenylchlormethans verwenden, denn aus

hätte ein Biphenylderivat von der Formel

entstehen müssen. Dieses hätte nun mit derselben Leichtigkeit müssen oxydiert werden können, wie das Triphenylmethan, was aber, wie gesagt, nicht der Fall war.

Der Entschluss, die Existenz einer unabgesättigten Valenz des vierwertigen Kohlenstoffs anzunehmen, mag wohl manchem Chemiker nicht so ganz leicht gefallen sein, da dies mit der bis dahin herrschenden Ansicht über chemische Valenz und Nichtexistenzfähigkeit freier Radikale schwer vereinbar war. Die Beweise *Gombergs* sind jedoch so schlagend, und das ganze Verhalten des Körpers ist ein so exzeptionelles, dass man sich dem nicht mehr länger verschliessen kann. Der Natur des Triphenylmethys wird man aber vollkommen gerecht, wenn man sich der Auffassung *von Baeyer's* an-

schliesst, der das Triphenylmethyl als ein zusammengesetztes Metallatom betrachtet. Er begründet dies folgendermassen[1]): „Metalle sind Elemente, welche sich aus ihren Salzen in Jonen abscheiden, und wahrscheinlich auch in vielen Fällen als Einzelatome auftreten können. Das Triphenylmethyl existiert in freiem Zustande als einwertige Gruppe, es ist daher ein Metall. Wie Natrium verbindet es sich mit molekularem Sauerstoff zu einem Peroxyd. Im Übrigen hat es Ähnlichkeit mit dem Aluminium. Das Aluminiumhydroxyd reagiert nicht alkalisch, gibt mit Schwefelsäure aber doch ein wahres Salz. Triphenylcarbinol ist keine Base, mit Schwefelsäure liefert es jedoch ein wahres Salz. Aluminiumchlorid und Triphenylchlormethan sind keine Salze, jedoch wird Letzteres zu einem solchen, wenn ein negatives Chlorid hinzutritt.“ Wendet man nun diese Theorie auf die gelbe Färbung des Triphenylcarbinols mit konzentrierter Schwefelsäure an, so ist die Färbung nichts anderes als eine Folge wahrer Salzbildung, indem sich das Carbinol sich der Schwefelsäure gegenüber wie Kali verhält, das Triphenylmethyl also metallähnliche Eigenschaften annimmt. Da der experimentelle Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung beim Triphenylcarbinol selbst wegen der Schwäche der Basizität desselben schwer zu führen war, suchten *von Baeyer* und *Villiger* die Basizität des Triphenylmethyls zu erhöhen, um demselben den Charakter eines positiven Metallatoms zu verleihen.

Dies gelang ihnen durch Einführung der Anisylgruppe an Stelle des Phenyls. Durch die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs wurde die Basizität der an und für sich schon schwach basischen Eigenschaften des Triphenylcarbinols derartig erhöht, dass das Trianisylcarbinol schon mit verdünnten Säuren gut krystallisierende Salze gab. Wie schon oben angegeben, liess sich bei der Bildung der intensiv gefärbten Salze, selbst in der Wärme, keine Holzgeistabspaltung nach-

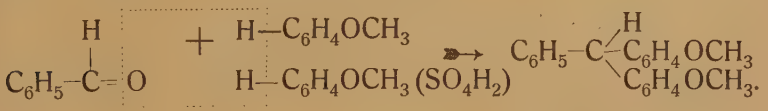
[1]) B. 35, 1196 [1902].

weisen. Es war also auch hier der unwiderlegbare Beweis gegeben, dass die Färbung nicht auf Entstehung einer chinoïden Bindung beruht, genau, wie dies beim Dianisalaceton nachgewiesen war. Die intensive Färbung rührt nicht von einer chromophoren, besonders ausgezeichneten Gruppe her, sondern von den Eigenschaften des ganzen Komplexes, ist also eine Folge der Halochromie des Trianisylcarbinols.

Die Fortsetzung der *von Baeyer* und *Villiger*'schen Arbeiten erstreckte sich dann auf die nähere Untersuchung des Triphenylcarbinols, dessen Basizität nicht nur bestätigt wurde, sondern es ergab sich auch, dass sein Hydroxyl auch nach anderen Richtuugen hin chemisch aktiv ist so, dass sein Verhalten an das der Aldehyde und Ketone erinnert. Ausserdem wurde der basischmachende Einfluss der Methoxylgruppen untersucht und hierbei fand man, dass diese im hohen Grade von der Stellung der Methoxylgruppe im Benzolkern abhängig ist. Die Basizität wurde in der Weise gemessen, dass die Substanzen in äquimolekularem Verhältnis in je gleichen Mengen Eisessig-Schwefelsäure gelöst wurden; dann wurde aus einer Bürette solange verdünnter Alkohol zugesetzt, bis die Flüssigkeit nahezu die Farbe der ursprünglichen Substanz in Eisessigalkohol angenommen hatte, das schwefelsaure Salz also vollkommen hydrolisiert war. Es zeigte sich nun, dass die Erhöhung der Basizität beim Ersatz einer Phenylgruppe durch die Anisylgruppe keine additive war, sondern die erhaltenen Zahlen näherten sich der Potenzenreihe. Der Einfluss der Stellung der Methoxylgruppe machte sich in der Weise geltend, dass er am stärksten in der p-Stellung, am schwächsten in der m-Stellung wirkte. Schliesslich stellte sich heraus, dass mit der Steigerung der Basizität auch eine Erhöhung der chemischen Aktivität Hand in Hand geht.

Von Herrn Geheimrat *von Baeyer* wurde mir nun das spezielle Studium der Eigenschaften des Dianisylphenyl-carbinols und des Mono-anisyl-diphenyl-carbinols übertragen. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Dianisyl-phenyl-carbinols diente mir das Dianisyl-phenyl-methan, welches

schon von *von Baeyer* und *Villiger*[1]) aus Benzaldehyd und Anisol nach der *Baeyer*'schen Kondensationsmethode[2]) erhalten wurde. Diese Methode gründet sich darauf, dass Aldehyde, aliphatische und aromatische, imstande sind, sich unter dem Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure mit Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Weise zu verbinden, dass der Sauerstoff des Aldehydes mit je einem Wasserstoff je eines aromatischen Kernes unter Bildung von Wasser austritt, wobei dann die drei Reste sich vereinigen. Aliphatische Aldehyde geben so Diphenylmethanderivate, während die Anwendung aromatischer Aldehyde zu Triphenylmethanderivaten führt. Die Wichtigkeit und vielseitige Anwendbarkeit dieser Methode wurde alsbald von *von Baeyer* erkannt, und durch seine Arbeiten, sowie die seiner Schüler in grossartiger Weise ausgebaut, sodass sie heute einen der wichtigsten Wege zur Synthese besonders der Diphenyl- und Triphenyl-methan-abkömmlinge bildet. Durch Kondensation von Benzaldehyd und Anisol erhält man so das Dianisylphenyl-methan. *W. Feuerstein* und *A. Lipp*[1]) die einige Zeit nach der Veröffentlichung *von Baeyer* und *Villiger* eine Darstellung des Körpers nach derselben Methode beschrieben, bewiesen die Konstitution dadurch, dass sie das 4.4.'Dioxytriphenylmethan nach *Rusanow's*[2]) Vorschrift darstellten und der Methylierung unterworfen. Sie fanden beide Präparate identisch mit einander. Also hatte Benzaldehyd auf Anisol nach folgendem Schema eingewirkt:



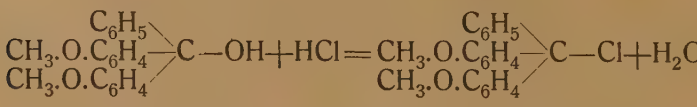
[1]) B. 35, 1200 [1902].

[2]) B. 5, 1094 [1872]; 6, 220 [1873]; 7, 1190 [1874] und andere Abhandlungen.

[3]) B. 35, 3252 [1902].

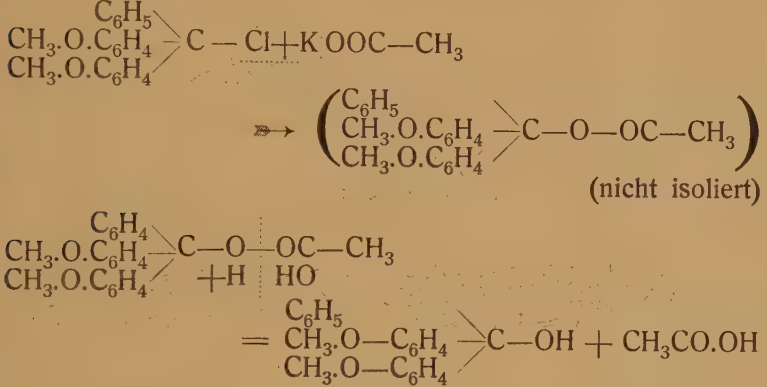
[4]) B. 22, 1944 [1889].

Durch Oxydation geht das Dianisyl-phenyl-methan über in Dianisyl-phenylcarbinol. *v. Baeyer* und *Villiger* hatten bei der Oxydation von Trianisylmethan zu Trianisylcarbinol mit gutem Erfolge Bleisuperoxyd und Eisessig angewandt. Als ich in derselben Weise vorging, machte ich die Beobachtung, dass gewöhnliches, käufliches Bleisuperoxyd wohl auf Dianisyl-phenylmethan einwirkt, aber die Einwirkung geht nicht in der gewünschten Weise vor sich. Nach der Reinigung des Produktes stellte sich heraus, dass die Hauptmenge unverändert Dianisyl-phenyl-methan war. Durch das Bleisuperoxyd war also ein kleiner Teil der Substanz scheinbar unter Sprengung des Moleküls und Bildung von Phenol und Benzophenonderivaten weiter oxydiert worden. Diesen Übelstand stellte ich dadurch ab, dass ich frisch gefülltes Bleisuperoxyd anwandte, durch dessen leichtere Reaktionsfähigkeit ein allzulanges Kochen vermieden und dadurch ein glatter Verlauf der Reaktion erzielt wurde. Die Einwirkung ging so in der Weise vor sich, dass die Hauptmenge des Dianisyl-phenylmethans zu dem entsprechenden Carbinol oxydiert wurde, während nur ein kleiner Teil unverändert geblieben war, resp. weiter oxydiert worden war. Als neue Schwierigkeit stellte sich nun die in den Weg, dass das so erhaltene mit Alkali gereinigte Produkt, ein dunkelgelbes Öl, vorläufig keine Neigung zeigte, zu krystallisieren. Folgende Reinigungsmethode führte jedoch zum Ziel. Wenn man nämlich in die trockne ätherische Lösung getrockneten Chlorwasserstoff einleitet, trübt sich die Flüssigkeit unter Rotfärbung und nach einiger Zeit scheidet sich ein weisser käsiger Niederschlag ab, der aus lauter feinen weissen Nädelchen besteht. Diese Ausscheidung ist das Dianisyl-phenyl-chlormethan. Das Carbinol hatte sich mit der Salzsäure folgendermassen umgesetzt:



Das Chlorid lässt sich durch Umkrystallisieren aus trockenem Aether leicht reinigen; es ist nur nötig, Feuchtig-

keit soweit als möglich auszuschliessen, da es dadurch leicht zersetzt wird. Das Chlorid geht nämlich durch Wasser leicht wieder in das Carbinol über. Um nun eine eventuelle Verharzung beim Kochen mit Wasser zu vermeiden, bewirkte ich die Überführung des Chlorids in das Carbinol in der Weise, dass ich die Substanz in Eisessig löste, ein Mol. Gew. Kaliumacetat hinzusetzte und nach einiger Zeit mit Wasser das Carbinol ausfällte. Folgende Formeln geben ein Bild der Umsetzung:



So gereinigt, stellte das Dianisyl-phenylcarbinol ein hellgelbes schweres Öl dar, das aus der ätherischen Lösung mit Ligroïn bald krystallisiert erhalten wurde. Das in reinem Zustande bei 76° schmelzende Dianisyl-phenylcarbinol schliesst sich in seinem Verhalten dem Triphenylcarbinol einerseits und dem Trianisylcarbinol andererseits an. Die Halochromie der Substanz prägt sich dadurch aus, dass das Chlorid mit negativen Metallchloriden prachtvoll rotgefärbte Doppelsalze bildet, die teilweise gut krystallisieren. Da bereits sowohl von *Kehrmann* und *Wenzel* [1]) als auch namentlich von *Gomberg* [2]) eine ganze Reihe derartiger Substanzen dargestellt und untersucht worden sind, habe ich von einer weiteren Ver-

[1]) B. 34, 3818 [1901].
[2]) B. 35, 1837 [1902].

folgung der Arbeit in diesem Sinne Abstand genommen. Die Fähigkeit, gefärbte Doppelsalze zu bilden ist diesen phenylierten Halogenmethanen, bezw. ihren Derivaten, allgemein eigentümlich, auch beim später zu beschreibenden Monoanisyl-diphenyl-chlormethan habe ich sie gefunden. Auch ich konnte bei ihrer Bildung nie irgendwie das Auftreten von Holzgeist konstatieren.

*von Baeyer* und *Villiger*[1]) hatten bei der Salzbildung des Trianisylcarbinols mit Säuren Salze erhalten, deren Untersuchung wegen der gleichzeitigen Bildung von Oxoniumsalzen sehr erschwert war. Die Hoffnung, durch Verminderung der Basizität, also durch Ersatz einer Anisylgruppe durch eine Phenylgruppe reine Carboniumsalze zu erhalten, wurde leider nicht verwirklicht. Das Dianisyl-phenylcarbinol bildet allerdings mit Mineralsäuren stark gefärbte Lösungen, es war mir aber in keiner Weise möglich, krystallisierte Verbindungen zu bekommen. Beim Entfernen des Lösungsmittels blieben stets dunkelgefärbte Öle zurück, die auf keinem Wege zum Krystallisieren zu bringen waren. Auch die Einführung einer Nitrogruppe in das Molekül, durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Anisol, gab keine besseren Resultate. Hier war nicht einmal das Kondensationsprodukt, also das Dianisyl-nitrophenyl-methan, krystallisiert zu erhalten. Ich gab dann die Versuche in dieser Richtung auf und beschäftigte mich mit dem Verhalten der Hydroxylgruppe im Dianisyl-phenylcarbinol und Anisyl-diphenylcarbinol. Letzteres wurde nach der vorzüglichen Methode von *Grignard*[2]), die namentlich in jüngster Zeit eine bedeutende Wichtigkeit bei der Synthese komplizierterer aromatischer Verbindungen gewonnen hat, dargestellt. Die Verwendbarkeit ist von verschiedenen Forschern nach verschiedenen Richtungen ausgearbeitet. Eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur über diese Synthese haben *J. Houben* und *L. Kesselkaul*[3]) gegeben. Ihr Prinzip

[1]) B. 35, 1199 [1902].
[2]) Compt. rend. 132, 1182 [1901].
[3]) B. 35, 2519 [1902].

gründet sich darauf, dass Ester organischer Säuren sowie Ketone durch die Halogenalkylverbindungen des Magnesiums zu Hydroxylderivaten unter Addition des Alkylrestes reduziert werden. Bei Anwendung der Magnesiumverbindung des Brombenzols und p-Anissäure-methylester erhält man auf diese Weise das Anisyldiphenylcarbinol. Die Hydroxylgruppe ist in beiden Körpern stark chemisch aktiv, was durch ihre leichte Bildung von sulfonsauren Salzen mit Bisulfitlösung, ihren leichten Ersatz durch Chlor mit Salzsäure und dementsprechende leichte Rückbildung daraus zum Ausdruck kommt. In beiden Fällen reagiert sie leicht mit Phenylhydrazin, wobei der intermediär entstehende Hydrazokörper durch den Sauerstoff der Luft zum Azokörper oxydiert wird.

Es sind dies alles Reaktionen, die ihre enge Verwandtschaft mit denen des Triphenylcarbinols beweisen. Jedoch waren auch verschiedene Unterschiede zu bemerken. So ist besonders charakteristisch für das Triphenylcarbinol seine leichte Bildung von Aethyläther aus dem Carbinol mit Alkohol und verdünnter Säuren bezw. aus Triphenylchlormethan und Alkohol. *Herzig* und *Wengraf*[1]) haben eine genaue Zusammenstellung hierüber veröffentlicht. Das Dianisylphenylcarbinol und Anisyl-diphenyl-carbinol verhalten sich bei dem Versuche, sie zu esterifizieren, ganz anders. So wirken Methyl- und Aethylalkohol unter dem Einfluss von Schwefelsäure auf Dianisylphenylcarbinol garnicht ein. Mit Salzsäure und Methyl- bezw. Aethylalkohol nach der üblichen Esterifizierungsmethode behandelt, entsteht kein Aether, sondern das Carbinol geht quantitativ in Dianisylphenylmethan über, wobei der Alkohol zu dem entsprechenden Aldehy oxydiert wird. Auch Dianisyl-phenylchlormethan geht beim Aufkochen mit Aethylalkohol in das entsprechende Methan unter Oxydation des Alkohols zu Aldehyd über. Dieselbe Reaktion hatte schon kurz vorher *Gomberg*[2]) beim Tritolylchlormethan beobachtet.

---

[1]) Monatshefte f. Chem. 22, 604 [1901].
[2]) B. 35, 2394 [1902].

Der zuerst gebildete Aether geht wahrscheinlich unter dem Einfluss von Salzsäure und unter Abspaltung der Aethoxygruppe als Acetaldehyd in das Methan über. Gestützt wird diese Ansicht dadurch, dass *Bistrzycki* und *Herbst*[1]) bei dem Versuche, den Diaethylaether des Oxytriphenylcarbinols mit Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Acetylchlorid in das entsprechende Acetylderivat überzuführen, nicht dieses erhielten, sondern Aethoxytriphenylmethan, wobei die eine Aethoxygruppe als Acetaldehyd abgespalten wurde. Man hätte nun eigentlich erwarten sollen, dass das Anisyldiphenylchlormethan sich gleich verhält. Dies ist aber nicht der Fall, denn beim Aufkochen mit Alkoholen geht es in das entsprechende Carbinol über. Merkwürdig bleibt allerdings, dass die Abspaltung der Aethoxygruppe nicht bei der Esterifizierung des Oxytriphenylcarbinols mit Alkohol und Salzsäure stattfindet, denn *Bistrzycki* und *Herbst* erhielten hierbei den Diaethyläther in guter Ausbeute.

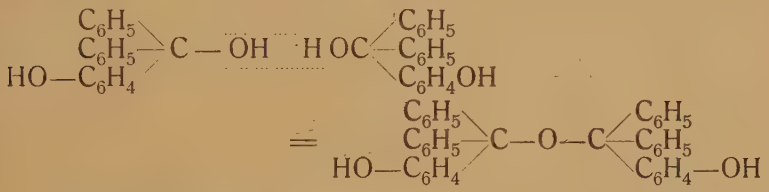
Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Eisessiglösung wurden aus beiden Carbinolen die Methylgruppen abgespalten. Nach mehrstündigem Kochen ist die Abspaltung beendet. Aus dem Dianisylphenylcarbinol erhält man so das Dioxytriphenylcarbinol oder Benzaurin, von *Döbner*[2]) zuerst aus Benzotrichlorid und Phenol durch Erhitzen auf dem Wasserbade erhalten. Die Eigenschaften des aus dem Dianisylphenylcarbinol erhaltenen Benzaurins stimmten mit den Angaben *Döbners* vollkommen überein und auch die Reduktion zu dem bei 161° schmelzenden Dioxytriphenylmethan bewies, dass der Körper mit dem *Döbner*'schen Benzaurin identisch war.

Aus dem Anisyldiphenylcarbinol entsteht durch Entmethylierung Oxytriphenylcarbinol, ein Körper, der bereits von *Bistrzycki* und *Herbst*[3]) aus p-Oxytriphenylessigsäure durch

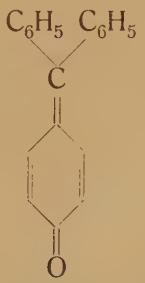
---

[1]) B. 35, 3135 [1902].
[2]) Ann. 217, 227 [1888].
[3]) B. 34, 3073, [1901] 35, 3133 [1902].

Abspaltung von Kohlenoxyd mittelst konzentrierter Schwefelsäure dargestellt wurde. Meine Beobachtungen stimmten mit ihren Beschreibungen überein und ein Vergleich mit dem nach ihrer Methode dargestellten Körper zeigte, dass beide identisch waren. *Bistrzycki* und *Herbst* hatten dann gefunden, dass der Körper äusserst leicht Wasser abspaltet, und als sie ihm bei 90° bis zur Gewichtskonstanz trockneten; ergab die Analyse, dass aus 2 Molekülen Oxytriphenylcarbinol 1 Molekül Wasser abgespalten war. Sie stellten daraufhin eine etwas unwahrscheinlich erscheinende Formel auf, indem sie annahmen, dass die Anhydrisierung am Carbinolhydroxyl stattgefunden haben sollte unter Bildung eines substituierten Methylaethers. Folgendes Formelbild erläutert diese Ansicht:



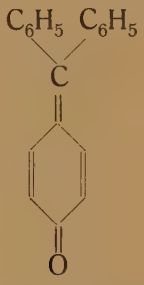
Sie stützten sich darauf, dass der Körper in Alkali löslich war, also noch freie Phenolhydroxyle enthalten musste. Sie bemühten sich dann vergeblich, die Wasserabspaltung aus dem Oxytriphenylcarbinol so herbeizuführen, dass intramolekular Wasser abspalten wurde, wobei dieses dann hätte in den chinoïden Körper



übergehen müssen, der als Chromogen der Auringruppe hätte angesehen werden müssen. Ich beschäftigte mich nun näher

mit dem Oxytriphenylcarbinol und kann darüber Folgendes berichten.

Zunächst fand auch ich, dass der Körper beim Erhitzen auf 90° nur die von *Bistrzycki* und *Herbst* angegebene Menge Wasser verliert. Erhitzt man aber die Substanz über ihren Schmelzpunkt (143—144°) also auf etwa 150—160°, so geht auch das andere Wasser heraus und man erhält das von den beiden Chemikern vergeblich darzustellen versuchte Diphenyl-methylenchinon



Wenn man die erkaltete Schmelze aus Benzol und Aether umkrystallisiert, erhält man das Chinon in wunderbaren orangegefärbten Prismen oder Nadeln, die im Licht schwach violett reflektieren. Es gelingt also auf diese Weise ganz leicht das Chromogen des Aurins zu erhalten. Wie die weitere Untersuchung zeigte, ist das beim Trocknen bei 90° erhaltene Produkt nur eine lockere Verbindung des Chinons mit dem Oxytriphenylcarbinol, denn die Verbindung lässt sich schon durch Aether spalten. Löst man unter Erwärmen in wenig Aether, so fällt das Chinon beim Erkalten krystallinisch aus, während das Carbinol, das in Aether sehr leicht löslich ist, in Lösung bleibt. Andererseits kann man die additionelle Verbindung auch aus den beiden Bestandteilen erhalten, wenn man sie beide in Benzol in molekularen Mengen löst und mit Ligroïn füllt.

Die Existenz dieses Diphenyl-methylenchinons spricht allerdings sehr dafür, dass in den Aurinen als Chromophor der chinoïde Kern enthalten ist. Die eingangs näher erläu-

terte *von Baeyer*'sche Theorie der Halochromie wird aber dadurch nicht berührt. *Von Baeyer* und *Villiger*[1]) sagen selbst bei der Betrachtung der jetzt geltenden Theorie über die Konstituton der Rosanilinfarbstoffe, die ja das Analogon der Aurine sind: „Wir teilen die Ansicht, dass in denselben als Chromophor eine Chinonimidgruppe enthalten ist. Der intensive Charakter der Färbung wird aber erst durch die oben beschriebenen Tatsachen verständlich, da wohl anzunehmen ist, dass die färbenden Eigenschaften eines Chromophors bei der Verpflanzung auf einen an und für sich schon halochromen Boden in besonders üppiger Weise zu Tage treten müssen." Die Halochromie ist durch das Potenzengesetz unwiderleglich bewiesen. Eine genaue Aufkärung der Verhältnisse bei den eigentlichen Farbstoffen dürfte wohl schon die nächste Zeit bringen, da die Untersuchungen von *von Baeyer* und *Villiger* in diesem Sinne fortgesetzt werden.

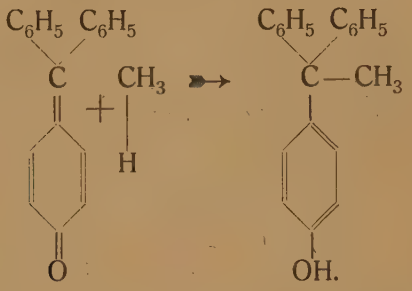
Das Diphenyl-methylenchinon zeigt wenig charakteristische Reaktionen. Mit Anilin oder Phenylhydrazin lassen sich keine krystallisierbaren Produkte erhalten. Mit Hydroxylamin erhält man eine farblose, lockere Verbindung, die äusserst leicht spaltbar ist. Dieselbe Verbindung erhält man auch aus dem Oxytriphenylcarbinol. Auch mit Bisulfit geben beide gleiche Sulfonsäuren. Übergiesst man das Chinon mit trocknem Aether, und leitet trockne Salzsäure ein, so geht es momentan farblos in Lösung, wahrscheinlich unter Bildung von Oxytriphenylchlormethan. Dieser Körper konnte selbst nicht isoliert werden, da er keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Seine Bildung wurde dadurch bewiesen, dass er mit Zinntetrachlorid aus der aetherischen Lösung als schön orangerotgefärbtes Doppelsalz ausfiel.

In jüngster Zeit haben *Bamberger* und *Blangey*[2]) eine Darstellung von Chinolen durch Addition von Methan an Chinone mittelst des Jodmagnesiumsalzes des Methans nach

---

[1]) B. 35, 1201 [1902].
[2]) B. 36, 1625 [1903].

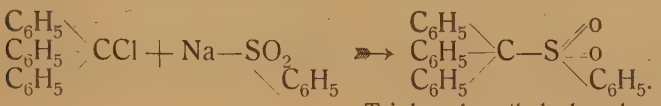
der *Grignard*'schen Reaktion ausgeführt, allerdings mit nicht sehr guten Ausbeuten. Das Diphenyl-methylenchinon reagiert auch mit Methylmagnesiumjodid, man erhält aber kein Chinol, sondern Methan wird addiert unter Bildung von Oxytriphenyl-aethan:




Der Körper ist farblos, in verdünnter Alkalilauge löslich und bildet ein in grossen Blättern krystallisierendes Natriumsalz. Es ist also ein Phenol. Mit Brombenzol und Magnesium auf dieselbe Weise behandelt, sollte das Chinon eigentlich die Elemente des Benzols addieren unter Bildung von Oxytetraphenylmethan. Phenylmagnesiumbromid wirkt allerdings auf den Körper ein, doch geht die Reaktion hier in anderer Weise vor sich. Die Hauptmenge des Einwirkungsproduktes bildet ein braunes nicht krystallisierbares Harz, während in sehr geringer Menge ein farbloser schwer löslicher Körper entsteht, der in Alkali vollkommen unlöslich ist, also auch kein Phenol ist. Aus Chloroform und Methylalkohol lässt er sich leicht rein erhalten und bildet so farblose primatische Nadeln, die in konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe löslich sind. Schmelzpunkt 174—175°. Als Anhang habe ich dann noch das Verhalten verschiedener Carbinole gegen Benzolsulfinsäure zu erwähnen. Die Chlormethane setzen sich alle sehr leicht mit benzolsulfinsaurem Natrium [1]) um unter Bildung von Sulfonen. Man braucht nur gepulvertes benzolsulfinsaures Natrium mit der Aetherlösung

[1]) Schiller und Otto B. 9, 1585.

des Chlorids zu übergiessen, den Aether abzudampfen und den Rückstand mit Benzol auszuziehen, um die in Benzol leicht, in Aether schwer löslichen Sulfone zu erhalten. Die Umsetzung sei am Triphenylchlormethan demonstriert:

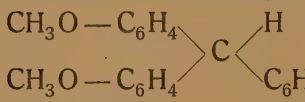


Triphenyl-methyl-phenyl-sulfon.

Der Einfluss der Methoxylgruppen macht sich in der Weise bemerkbar, dass das Triphenyl-methyl-phenyl-sulfon vollständig lichtunempfindlich ist, während die aus Dianisyl-phenylchlormethan und Anisyldiphenylchlormethan erhaltenen Produkte sich äusserst leicht rot bezw. orange färben.

# Experimenteller Teil.

### Dianisyl-phenyl-methan.



Dieser Körper wurde schon von *von Baeyer* und *Villiger* nach der *Baeyer*'schen Kondensationsmethode [1]) dargestellt und kurz beschrieben [2]). Einige Zeit darauf veröffentlichten *W. Feuerstein* und *A. Lipp* [3]) eine Darstellung desselben nach derselben Methode mit einer ausführlichen Beschreibung des Körpers. Meine Beobachtungen stimmen vollkommen damit überein, nur habe ich gefunden, dass es überflüssig ist, eine derartig grosse Menge Schwefelsäure zu verwenden. *Feuerstein* und *Lipp* verwenden nämlich auf $10,_0$ g Anisol und $5,_0$ gr Benzaldehyd $100,_0$ gr konzentrierte Schwefelsäure. Ich verfuhr bei der Darstellung des Dianisylphenylmethans folgendermassen: $200,_0$ gr Anisol Sdpct $152^0$ (2 Mol. Gew.) $100,_0$ gr Benzaldehyd Sdpct $170^0$ (1 Mol. Gew.) beide vorher getrocknet und fraktioniert, wurden in einer starkwandigen Standflasche mit eingeschliffenem Stopfen mit $480,_0$ gr Eisessig gemischt und unter Eiskühlung und fortwährendem

---

[1]) B. 5, 1094 (1872); 6, 220 (1873); 7, 1190 (1874) und andere Abhandlungen.

[2]) B. 35, 1200 (1902).

[3]) B. 35, 3252 (1902).

Schütteln allmählig mit 32% konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die anfangs klare Flüssigkeit trübte sich bald unter schwacher Rötung, nach einiger Zeit begann die Abscheidung von Öl, das nach einem Tage krystallinisch erstarrte. Nach zwei Tagen nahm die Menge der Krystalle nicht mehr zu und nun wurde die Masse auf Eis gegossen, das ausgeschiedene Dianisylphenylmethan abfiltriert, mit kaltem Alkohol nachgewaschen und schliesslich nach dem Trocknen auf Ton aus Chloroform und Methylalkohol umkrystallisiert. Die Substanz bildet lange, glänzende meist vierkantige Prismen, ist in Chloroform sehr leicht löslich, schwerer in Aether, sehr schwer in kaltem Alkohol, Eisessig und Ligroïn. Sehr gut krystallisiert lässt sie sich aus heissem Eisessig durch Verdünnen mit Wasser erhalten. Schmpct 100—101°. Ausbeute ca. 95%.

**Oxydation des Dianisylphenylmethans zu Dianisylphenylcarbinol**

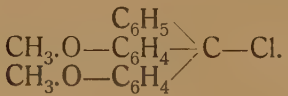
Wie schon im theoretischen Teil angegeben, lässt sich Dianisylphenylmethan mit käuflichem Bleisuperoxyd nicht glatt zum Karbinol oxydieren. Es war daher nötig, frisch gefälltes Bleisuperoxyd darzustellen. Dies lässt sich leicht nach der Methode von *Böttger*[1]) erhalten: Krystallisiertes Bleiacetat löst man in Wasser, erhitzt die Lösung zum Sieden, und fügt nun solange filtrierte Chlorkalklösung hinzu bis alles Blei als Bleisuperoxyd ausgefällt ist. Das Ende der Reaktion erkennt man leicht daran, dass ein mit der klaren, überstehenden Flüssigkeit befeuchteter Papierstreifen mit einem Tropfen Schwefelammon keine schwarze Berührungszone mehr bildet. Man kocht nun solange, bis der Geruch nach Chlorkalk verschwunden ist, lässt den schwarzbraunen Niederschlag absitzen, dekantiert ihn verschiedene Male mit heissem

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 76, 235.

Wasser, bringt ihn schliesslich auf ein Nutschfilter und wäscht ihn mit heissem Wasser solange aus, bis im Waschwasser keine Chloride mehr enthalten sind. Da nun das feuchte Bleisuperoxyd beim Trocknen zu festen Klümpchen zusammenballen würde und es dadurch in seiner Wirksamkeit beeinträchtigt werden würde, bestimmt man in einem kleinen Teil den Wassergehalt durch Trocknen und berechnet ihn auf die ganze Menge. Für den Gebrauch stellt man sich dann am zweckmässigsten eine Paste bezw. Anschüttelung aus gleichen Teilen Bleisuperoxyd, Wasser und Eisessig her. Die Mischung lässt sich sehr bequem dosieren und man kann so stets berechnete Mengen Bleisuperoxyd verwenden. Die Oxydation des Dianisyl-phenylmethans führt man in folgender Weise aus:

Man löst die Substanz in der zehnfachen Menge Eisessig, setzt 1 Mol. Gew. Bleisuperoxyd hinzu und kocht solange, bis letzteres verschwunden ist, was nach etwa einer halben Stunde der Fall ist. Die orangegefärbte Flüssigkeit wird nun in viel kaltes Wasser gegossen, das sich ausscheidende braune Einwirkungsprodukt mit Äther aufgenommen, uud der Äther nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand stellte einen braunen Syrup dar, der in diesem Zustande nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Es musste also ein Weg zur Reinigung eingeschlagen werden. Hierzu eignete sich die Verwandlung des Carbinols in das Chlorid.

**Dianisyl-phenylchlormethan.**



Man löst den Syrup nach dem Trocknen in absolutem Äther auf und leitet in die Lösung trocknen Chlorwasserstoff ein. Man verwendet hierzu einen starken Rundkolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen und verschliesst das Abzugs-

rohr für den Chlorwasserstoff mit einem nach abwärts gebogenem Chlorcalciumrohr, um ein Feuchtwerden zu verhindern. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot, trübt sich etwas durch Ausscheidung von Wasser und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines weissen, käsigen Niederschlages, der aus feinen weissen Nädelchen besteht. Nach dem Sättigen mit Salzsäure ist die ganze Flüssigkeit zu einem rötlichweissen Brei erstarrt. Der weisse Brei wird in einer trocknen Kohlensäureatmosphäre abgesaugt, auf Ton über Natronkalk bis zur Entfernung der Salzsäure im Vakuum getrocknet. Man krystallisiert dann schliesslich aus trocknem Äther um und erhält so ein schwach rötlich gefärbtes Pulver, das aus feinen farnkrautartig vereinigten Nädelchen besteht, das sich an feuchter Luft sehr bald rötet. Beim langen Aufbewahren über Natronkalk wird es schliesslich ganz weiss.

0,1772 Sbst.: 0,4880 $CO_2$, 0,0924 $H_2O$:

$C_{21}H_{19}O_2Cl$ Ber. C75,04, H5,61.

Gef. C75,10, H5,79.

Die Substanz schmilzt bei 114—115° unter Gasentwicklung und Rotfärbung. Sie ist in Äther und Ligroïn schwer löslich, leichter in Benzol und sehr leicht in Chloroform. Mit negativen Metallchloriden bildet das Dianisylphenylchlormethan zum Teil gut krystallisierende, prachtvoll rot gefärbte Doppelsalze. Man erhält sie, indem man trockne Ätherlösungen beider Substanzen vereinigt, in krystallinischen Niederschlägen, die man dann aus Nitrobenzol und Äther umkrystallisieren kann.

**Umwandlung des Dianisylphenylchlormethans in Dianisylphenylcarbinol.**

Man löst das Chlorid in etwa der fünffachen Menge Eisessig, wodurch eine orangefarbene Lösung entsteht. Anderer-

seits löst man ein Mol. Gew. Kaliumacetat in wenig Eisessig durch Erwärmen und setzt diese Lösung zu der Lösung des Chlorids in Eisessig hinzu. Die Farbe der Flüssigkeit geht momentan in ein leuchtendes Rot über, und es scheidet sich dann Chlorkalium als krystallinisches Pulver ab, wobei die rote Farbe verschwindet und in Gelb übergeht. Nach einiger Zeit verdünnt man mit Wasser, extrahiert mit Äther und destilliert den Äther nach dem Behandeln mit Bicarbonatlösung und Trocknen mit Chlorcalcium ab. Der Rückstand, ein schwach gelb gefärbter Syrup wurde dadurch zum Krystallisieren gebracht, dass die ätherische Lösung mit Ligroïn versetzt wurde. Beim langsamen Verdunsten des Äthers schieden sich an den Wandungen des Reagensglases gelblich gefärbte, kurze gedrungene Prismen mit pyramidalen Endflächen ab. Mit diesen so erhaltenen Krystallen wurde dann die Hauptmenge durch Impfen bald krystallisiert erhalten, Äther und Ligroïn als Krystallisationsmittel ersetzte ich dann später zweckmässiger durch Eisessig und Ausspritzen mit Wasser. Hat man erst einmal Krystalle, so kann man sich den Umweg über das Chlorid ersparen, da das gereinigte Oxydationsprodukt aus Eisessig und Wasser nach dem Impfen direkt krystallisiert. Die Substanz scheidet sich in weissen krystallinischen Krusten ab und durch allmählichen weiteren Zusatz von Wasser kann man ihre Menge leicht vermehren. Hierbei macht sich aber der Nachteil bemerkbar, dass kleine Mengen unangegriffener Substanz dem Carbinol beigemengt sind, die sich durch wiederholtes Umkrystallisieren nur schwer entfernen lassen. Auch der Weg über das Chlorid führt nicht vollkommen zum Ziel. Am geeignetesten ist es daher, zur vollkommenen Reinigung die Bisulfitverbindung herzustellen, die sich dann leicht durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wieder zersetzen lässt. Die ausführliche Beschreibung dieser Methode soll im nächsten Abschnitt gegeben werden. Das Dianisyl-phenyl-carbinol bildet in reinem Zustande farblose, glänzende gedrungene Prismen, vom Schmpkt 76—77° die stets in verwachsenen Krusten krystallisieren. Es ist in

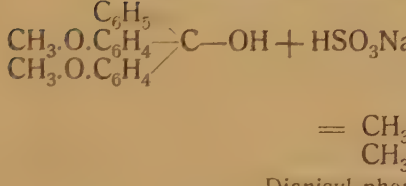
allen Lösungsmitteln leicht löslich mit Ausnahme von Ligroïn, worin es schwer löslich ist. In Eisessig löst es sich schon in der Kälte mit orange Farbe auf, die durch Erwärmen noch vertieft wird. Mit Mineralsäuren wird die Eisessiglösung dunkelrot, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Salzen, doch liessen sich keine krystallisierten Salze erhalten.

0,2080 Sbst.: 0,6006$CO_2$ 0,1200$H_2O$.

$C_{21}H_{20}O_3$ Ber. C78,75, H6,25

Gef. C78,75, H6,41.

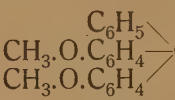
**Dianisyl-phenyl-carbinol und Natriumbisulfit.**



Dianisyl-phenyl-methyl-sulfonsaures Natrium.

10,0 gr Dianisyl-phenyl-carbinol löst man in 100 ccm Alkohol und setzt 60 ccm einer 35prozentigen Bisulfitlösung hinzu. Durch Hinzufügen einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure wird die Reaktion beschleunigt; die dabei eintretende Rotfärbung verschwindet nach ganz kurzer Zeit wieder. Man lässt die Mischung ein bis zwei Tage stehen, setzt dann vorsichtig Wasser hinzu, wodurch sich einesteils das ausgeschiedene Salz auflöst, andernteils das als Verunreinigung beigemengte Dianisyl-phenylmethan krystallinisch ausscheidet. Ist die Flüssigkeit klar geworden, so filtriert man von dem Ungelösten ab, versetzt mit gesättigter Kochsalzlösung bis zur beginnenden Trübung. Die sich zuerst ausscheidenden Öltropfen werden bald krystallinisch und nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit ganz mit farblosen glänzenden Blättchen angefüllt. Wenn die Ausscheidung nicht mehr zunimmt, filtriert man ab, trocknet die Krystalle auf Ton, und extrahiert sie mit absolutem Alkohol. Das Filtrat dampft man im Vakuum ein, nimmt mit wenig Wasser auf und lässt die Lösung

über konzentrierter Schwefelsäure eindampfen. Das Dianisyl-phenylmethylsulfonsaure Natrium krystallisiert in grossen farblosen quadratischen Blättern. Die Analyse wurde mit der lufttrockenen Substanz ausgeführt. Sie ergab die Formel

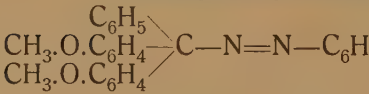


0,2462 g Sbst: 0,5360 g $CO_2$, 0,1146 g $H_2O$. — 0,4178 g Sbst: 0,2274 g $BaSO_4$ — 0,2674 g Sbst: 0,0442 g $Na_2SO_4$.

$C_{21}H_{19}SO_5Na + H_2O$ Ber. C59,43, H4,93, S7,54 Na5,42
Gef. C59,37, H5,17, S7,47 Na5,35

Das Salz ist in Wasser in der Kälte bedeutend schwerer löslich als in der Wärme und färbt sich in trocknem Zustande, dem Sonnenlicht ausgesetzt, sehr schnell rötlich. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, scheidet sich ein dunkelrotes Öl ab, das beim Erwärmen unter Entwicklung von schwefliger Säure in Dianisyl-phenylcarbinol übergeht. Man nimmt das Öl in Äther auf, wäscht die Ätherlösung mit verdünnter Natronlauge, trocknet und krystallisiert den Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers aus Eisessig und Wasser um. Bestimmung des Schmelzpunktes sowie die anderen Eigenschaften bestätigten die Rückbildung des Dianisyl-phenyl-carbinols.

### Dianisylphenylcarbinol und Phenylhydrazin.


Dianisyl-phenyl-methyl-azobenzol.

1) Darstellung aus dem Carbinol:

5,0 g Dianisylphenylcarbinol löst man in 50 ccm Eisessig und setzt zu der Lösung 30,0 g Phenylhydrazin hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich unter Erwärmen braunrot. Lässt man nun diese Mischung in einem offenen Kolben unter häufigem Schütteln an der Luft stehen, so beginnt bald die Ausscheidung von kleinen gelbgefärbten Krystallen, deren Menge allmählich zunimmt. Nach etwa vierzehntägigem Stehen ist

die Ausscheidung beendet. Man filtriert nun ab, trocknet die Krystalle auf Ton und krystallisiert sie aus Alkohol und Äther um. Man erhält so prachtvolle goldglänzende Krystalle, die meist zu gypsartigen Zwillingen verwachsen sind. Die Substanz schmilzt bei 112° unter stürmischer Gasentwicklung und starker Dunkelfärbung.

2) Darstellung aus Dianisylphenylchlormethan.

*Gomberg*[1]) hatte, wie schon im theoretischen Teile angegeben, aus Triphenylbrommethan und Phenylhydrazin Triphenylmethylhydrazobenzol erhalten, das sich schon durch den Sauerstoff die Luft zu der Azoverbindung oxydierte. Dianisylphenylchlormethan verhält sich genau so. Löst man nach *Gomberg's* Vorschrift ein Mol. Gew. Dianisylphenylchlormethan in Äther und setzt zwei Mol. Gew. Phenylhydrazin hinzu, so findet sofort Ausscheidung eines dicken Breies von salzsaurem Phenylhydrazin statt. Die farblose abfiltrierte Ätherlösung färbt sich bald dunkel und nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein braungefärbtes harziges Produkt. Lässt man dieses einige Tage an der Luft stehen, so verliert es seine leichte Löslichkeit in Äther und geht bald in eine krystallinische Substanz über, die dieselbe charakteristische Krystallform zeigt, wie das aus dem Carbinol dargestellte Dianisylphenylmethyl-azobenzol. Schmelzpunkt und das ganze Verhalten beider Körper erweist sie als identisch. An der Luft und in Lösung ist die Substanz ganz beständig. Nur ein Erwärmen der Lösung zersetzt die Substanz. Sie ist in Äther sehr schwer löslich, etwas leichter in Alkohol, in beiden Lösungsmitteln mit goldgelber Farbe. Eisessig löst sie unter Dunkelfärbung, namentlich bei schwachem Erwärmen, wahrscheinlich in Folge teilweiser Zersetzung.

0,1522 g Sbst.: 0,4430 $CO_2$, 0,0842 $H_2O$ — 0,1512 g Sbst.: 10 ccm N (15°, 708 mm).

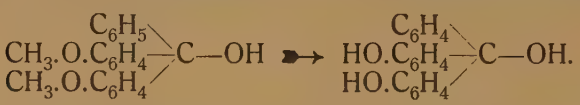
$C_{27}H_{24}N_2O_2$ Ber. C79,41 H5,88 N6,86
Gef. C79,38 H6,14 N7,20

[1]) B. 30, 2044 (1897).

**Reduktion des Dianisyl-phenylcarbinols zu Dianisylphenylmethan.**

Das Carbinol lässt sich äusserst leicht zum Methan reduzieren. Zu diesem Zwecke löst man die Substanz in Eisessig, erhitzt zum Sieden und trägt in die heisse Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen ein. Die Färbung wird alsbald heller und nach kurzer Zeit ist die Flüssigkeit vollkommen entfärbt. Man versetzt nun mit wenig Wasser, bis das auskrystallisierte Zinkacetat sich wieder gelöst hat, filtriert ab und beim Erkalten scheidet sich das Dianisylphenylmethan in reinem Zustande in Form langer glänzender Prismen aus. Durch den Schmelzpunkt 100—101° lässt es sich leicht identifizieren.

**Abspaltung der Methylgruppen im Dianisylphenylcarbinol.**



10,0 g Dianisylphenylcarbinol löst man in 50 ccm Eisessig und setzt bis zur eben beginnenden Trübung verdünnte Schwefelsäure hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich sofort blutrot; wahrscheinlich unter Bildung eines Sulfates. Man erwärmt nun die Flüssigkeit am Rückflusskühler solange, bis eine herausgenommene Probe in Alkali vollkommen löslich ist. Die Abspaltung ist in etwa zwölf Stunden beendet. Verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich das Dioxytriyphenyl-carbinol in roten Flocken ab. Lässt man jedoch die Lösung in einer Schale an der Luft verdunsten, so scheidet sich das Sulfat des Dioxy-triphenyl-carbinols oder Benzaurins in prachtvollen roten, grünglänzenden krystallinischen Prismen allmählich ab. Wenn die Ausscheidung beendigt ist, filtriert man die Krystalle ab und krystallisiert sie aus

Eisessig und verdünnter Schwefelsäure um. Zur Entfernung der anhaftenden Schwefelsäure wäscht man die Krystalle mit kaltem Wasser ab. Die Analyse der im Vakuum über Ätznatron getrockneten Substanz stimmte auf ein Sulfat aus einem Molekül Benzaurin und einem Molekül Schwefelsäure, jedoch wurde der Kohlenstoffgehalt und Wasserstoff um etwa je ein Prozent zu hoch und der Schwefelgehalt um ca. zwei Prozent zu niedrig gefunden. Durch das Waschen mit Wasser war scheinbar ein Teil der Schwefelsäure herausgewaschen worden. Die Krystalle zeigen keinen festen Schmelzpunkt, sie beginnen bei 70° zu erweichen und schmelzen bei ca. 80°. Über 100° erhitzt, schäumt die Masse im Schmelzröhrchen stark auf. Das freie Benzaurin, aus der Eisessiglösung des Sulfates durch Verdünnen mit Wasser erhalten, zeigt alle die von *Döbner*[1]) angegebenen Eigenschaften. Es löst sich in Alkalilauge mit der Farbe des Phenolphtaleïns, die aber bald verschwindet. Bei Anwendung von Sodalösung ist die Farbe jedoch beständig und wenn man die konzentrierte heisse Lösung erkalten lässt, so scheidet sich scheinbar ein Natriumsalz in prachtvollen rotviolettflimmernden Blättchen ab. Leider liess sich das Salz nicht isolieren, da es an der Luft unter Zersetzung bald missfarbig wird. Zur näheren Charakterisierung habe ich das Benzaurin noch mit Zinkstaub und Eisessig zu Dioxytriphenylmethan reduziert und dieses durch den von *Döbner* angegebenen Schmelzpunkt 161° identifiziert.

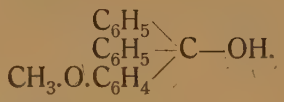
### Versuche der Esterifizierung des Dianisylphenylcarbinols.

*Hemilian*[2]) hat den Äthyläther des Triphenylcarbinols dadurch erhalten, dass er Triphenylchlormethan mit absolutem Alkohol aufkochte. Nach dem Erkalten krystallisierte der Äther aus der Lösung aus. *Herzig* und *Wengraf*[3]) haben dann seine äusserst leichte Bildung aus dem Carbinol und

[1]) Ann. 117, 222.
[2]) B. 7, 1208 (1874).
[3]) Monatsh. f. Chemie 22, 604 (1901).

Alkohol mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure beschrieben. Dianisylphenylchlormethan mit absolutem Alkohol aufgekocht, geht jedoch in Dianisylphenylmethan über, wobei der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird. Derselbe Vorgang findet statt, wenn man das Carbinol in Alkohol löst, nach der gewöhnlichen Esterifizierungsmethode mit Salzsäure sättigt und am Rückflusskühler sieden lässt. Es tritt momentan der Geruch nach Acetaldehyd auf und nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit ganz mit Krystallen des in Alkohol schwer löslichen Dianisylphenylmethans erfüllt. Identifizierung durch den Schmelzpunkt 100—101° und durch die charakteristische Krystallform. Ein Esterifizierungsversuch mit Schwefelsäure, sowie Acetylierungsversuch mit Essigsäureanhydrid ergaben negative Resultate.

**Diphenylanisylcarbinol.**



Dieser Körper wurde von *von Baeyer* und *Villiger* nach der Methode von *Grignard*[1]) aus der Magnesiumverbindung des Brombenzols auf p-Anissäureester dargestellt. Im Folgenden sei eine kurze Beschreibung der Darstellungsmethode gegeben.

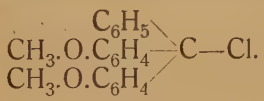
p-Anissäuremethylester: 40,0 g p-Anissäure werden in 250,0 g Methylalkohol gelöst, in der Kälte mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt und die gesättigte Lösung mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt, unter Abschluss der Feuchtigkeit. Nach dem Erkalten giesst man die ganze Masse auf Eis, wodurch sich der Ester krystallinisch ausscheidet. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser aus, nimmt mit Äther auf und wäscht mit Sodalösung die Ätherlösung solange, bis diese beim Ansäuren nicht mehr getrübt wird. Durch Ansäuren der Sodalösung wird die unveresterte Anissäure wieder-

[1]) Compt. rend. 132, 1182.

gewonnen. Man trocknet nun die Ätherlösung mit Kaliumcarbonat, destilliert den Äther ab und reinigt den Ester durch fraktionierte Destillation. Siedepunkt 255° Schmpkt 45—46°.

Diphenylanisylcarbinol: 15,0 g Magnesiumspähne werden mit 250 g absolutem Äther übergossen in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben, und 120,0 g Brombenzol in folgender Weise hinzugefügt. Zur Einleitung der Reaktion setzt man erst einen kleinen Teil hinzu, wirft ein kleines Kryställchen Jod hinein und erwärmt den Äther mit einer kleinen Flamme solange, bis die Flüssigkeit farblos wird und sich trübt. Dies ist meist nach einer halben bis ganzen Stunde der Fall. Nun lässt man durch einen Tropftrichter das übrige Brombenzol in der Weise hinzufliessen, dass die Flüssigkeit immer im schwachen Sieden bleibt. Schliesslich erwärmt man dann noch solange, bis alles Magnesium gelöst ist. Hierauf lässt man eine absolut ätherische Lösung von p-Anissäuremethylester langsam hinzutropfen, wodurch die Flüssigkeit wieder ins Sieden gerät unter Ausscheidung einer gelblichen festen Substanz. Man erwärmt dann noch einige Stunden im Ölbade und zersetzt die Masse durch vorsichtigen Zusatz von Wasser und verdünnter Schwefelsäure. Die klare ätherische Lösung wird abgehoben und der Äther nach dem Trocknen abdestilliert. Der Rückstand, ein gelbes Öl, erstarrt schliesslich nach langem Stehen krystallinisch. Da die Substanz sich so nur schwierig umkrystallisieren lässt, wählt man am besten den Weg zur Reinigung über das Chlorid oder auch über die Bisulfitverbindung.

**Diphenylanisylchlormethan.**



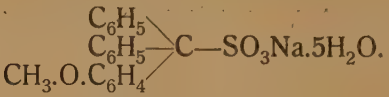
Das in der vorhinbeschriebenen Weise erhaltene Öl wird in absolutem Äther gelöst und in die Lösung bis zur Sättigung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Unter Trübung

und Orangefärbung des Äthers scheidet sich nach einiger Zeit das Chlorid in krystallinischen Krusten ab. Man filtriert in einer trockenen Kohlensäureatmosphäre ab und trocknet die Krystalle auf Ton im Exsiccator über Natronkalk. Durch Umkrystallisieren aus Äther erhält man die Substanz in vollkommen farblosen, glänzenden Prismen vom Aussehen des Triphenylchlormethans. Schmpkt 124° ohne Gasentwicklung. Erst beim Erhitzen auf über 185° färbt sich die Masse dunkel unter Entwicklung von Gasbläschen. Beim Aufbewahren über Natronkalk behält die Substanz ihre Farblosigkeit unbegrenzte Zeit, an feuchter Luft wird sie jedoch zersetzt.

0,1818 g Sbst: 0,5976 $CO_2$, 0,0920 $H_2O$
$C_{20}H_{17}OCl$ Ber. C78,72 H5,51
Gef. C77,65 H5,62

Die Überführung des Chlorides in das Carbinol kann man entweder auf dem beim Dianisylphenylchlormethan beschriebenen Wege vornehmen oder auch durch direktes Aufkochen mit Wasser. Das so erhaltene Öl wird in Äther aufgenommen, der Äther mit Bikarbonatlösung gewaschen und nach dem Trocknen abdestilliert. Der Rückstand ist nur ganz schwach gefärbt und krystallisiert aus Eisessig durch Verdünnen mit Wasser in prachtvollen, wohlausgebildeten, schiefwinkligen, vollkommen farblosen Prismen. Das Chlorid geht übrigeus mit Alkoholen auch in das Carbinol über und bildet kein Anisyldiphenylmethan, verhält sich also anders als Dianisylphenylchlormethan.

### Anisyl-diphenyl-methylsulfonsaures Natrium.



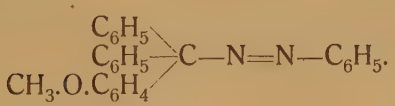
Die Darstellung dieses Körpers geschieht fast in derselben Weise wie dies beim Dianisyl-phenylmethylsulfonsauren Natrium angegeben ist. 3,0 g Anisyl-diphenyl-carbinol löst man in 30 ccm Alkohol, und setzt 20 ccm einer 35 prozentigen

wässerigen Bisulfitlösuug hinzu. Auch hier wirkt ein Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure günstig auf den Verlauf der Reaktion ein. Man lässt nun an der Luft in offener Schale verdunsten, behandelt den Salzrückstand zunächst mit Äther, um den von der Darstellung des Carbinols herrührenden Anissäuremethylester bezw. das Diphenyl zu entfernen. Dann kocht man den Rückstand mehrmals mit absolutem Alkohol aus, und verdampft den Alkohol durch Destillation im Vakuum. Das zurückgebliebene Salz nimmt man mit wenig Wasser auf und verdampft das Wasser über Schwefelsäure. Hierbei scheidet sich das Natriumsalz in langgestreckten Blättchen mit schiefen Endflächen aus. In Alkohol und heissem Wasser ist es leicht löslich, in kaltem Wasser schwer löslich. Auch dieses Salz färbt sich am Lichte rot. Durch Aufkochen mit verdünnten Säuren geht es leicht wieder in das Anisyldiphenylcarbinol über.

0,1760 Sbst.: 0,3326$CO_2$, 0,0946$H_2O$· — 0‘3040 Sbst.: 0,1520$BaSO_4$, 0,2556 Sbst.: 0,0386$Na_2SO_4$.

$C_{20}H_{17}SO_4Na5H_2O$ Ber. C57,50, H5,79, S6,86, Na4,93
Gef. C57,57, H5,97, S6,86, Na4,89

**Anisyl-diphenyl-methyl-azobenzol.**



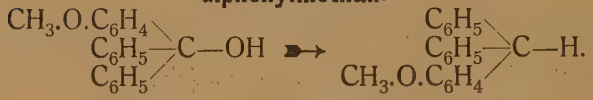
3,0 g Anisyl-diphenylcarbinol löst man in 30 ccm Eisessig und setzt 18,0 g Phenylhydrazin hinzu. Man lässt auch hier in offenem Kolben unter häufigem Schütteln an der Luft stehen. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung mikroskopischer, hellgelber, zu Büscheln vereinigter Nädelchen. Nach vierzehntägigem Stehen filtriert man die Krystalle ab, trocknet sie auf Ton und reinigt sie durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther. Die Substanz bildet in reinem Zustande hellgelbe, glänzende Nädelchen, die in Äther schwer, im Alkohol etwas leichter löslich sind. Schmelzpunkt 115°

unter stürmischer Gasentwicklung. Auch dieser Körper wurde zur Identifizierung aus dem Chlorid mit 2 Mol. Gew. Phenylhydrazin und Oxydation durch den Luftsauerstoff nach *Gomberg's* [1]) Vorschrift für das Triphenylmethylazobenzol dargestellt und beide Substanzen als identisch erkannt.

0,1526 Sbst.: 0,4624$CO_2$, 0,0832$H_2O$. — 0,1456 Sbst.: 10,4 ccm (13°, 703 mm).

$C_{26}H_{22}ON_2$ Ber. C82,54, H5,82, N7,93
Gef. C82,64, H6,05, N7,80.

**Reduktion des Anisyl-diphenylcarbinols zu Anisyl-diphenylmethan.**

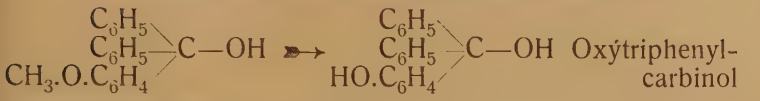


Das Anisyl-diphenylcarbinol lässt sich auch leicht mit Zinkstaub und Eisessig reduzieren. Man verfährt folgendermassen: 5,0 g Carbinol löst man in 20 Teilen Eisessig, erwärmt zum Sieden und setzt solange Zinkstaub in kleinen Portionen hinzu, bis die gelbe Lösung vollkommen entfärbt ist. Man filtriert vom ungelösten Zinkstaub ab, verdünnt mit Wasser, extrahiert mit Äther und destilliert den Äther nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge ab. Der Rückstand bildet ein farbloses Öl, das nur schwierig krystallisiert. Auch in reinem Zustande zeigt die Substanz grosse Neigung, ölig herauszukommen. Am besten krystallisiert sie noch aus Chloroform und Methylalkohol. Sie bildet so farblose, prismatische Nadeln, die in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich sind. Schmelzpunkt 64—65°. *Bistrzycki* und *Herbst* [2]) haben diesen Körper durch Methylierung von Oxytriphenylmethan mit Jodmethyl und Ätzkali dargestellt, geben aber den Schmelzpunkt 61° an.

0,1660 Sbstz.: 0,5308 $CO_2$, 0,0970 $H_2O$
$C_{20}H_{18}O$ Ber. C=87,59 H=6,56
Gef. C=87,21 H=6,49

[1]) B. 30, 2044 (1897).
[2]) B. 35, 3137 (1992).

**Entmethylierung des Anisyl-diphenyl-carbinols.**




Oxytriphenyl-carbinol

Die Methylgruppe des Anisyldiphenylcarbinols lässt sich leicht durch Erwürmen mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure abspalten. Man löst das Carbinol in der zehnfachen Menge Eisessig und setzt verdünnte Schwefelsäure bis zur beginnenden Trübung hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich blutrot. Man erwärmt nun am Rückflusskühler, bis sich eine herausgenommene Probe klar in verdünnter Natronlauge löst. Nach etwa sechsstündigem Kochen ist die Abspaltung beendet. Man giesst die Flüssigkeit in viel kaltes Wasser, wobei sich das Oxytriphenylcarbinol als dickes braunes Harz abscheidet, dass bald krystallinisch wird. Man nimmt nun mit Äther auf, wäscht die Ätherlösung mit Bikarbonatlösung und destilliert den Äther nach dem Trocknen ab. Den Rückstand löst man wieder in einer kleinen Menge Äther und, setzt Benzol hinzu, wodurch sich nach einiger Zeit eine Benzolverbindung des Oxytriphenylcarbinols in krystallinischen Krusten abscheidet. Die Benzolverbindung lässt sich durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Benzol leicht rein erhalten. Sie krystallisiert in kurzen verwachsenen farblosen bis schwach gelb gefärbten Prismen, die an der Luft bald verwittern. Die Benzolverbindung zeigt keinen genauen Schmelzpunkt.

Benzolbestimmung: 0,3050 Sbstz.: 0,0678 Benzol.

$C_{19}H_{16}O_2 . C_6H_6$. Ber. Benzol 22,03

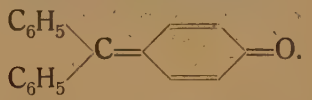
Gef. „ 22,23

Die Benzolbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Substanz im Vakuum über Paraffin bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

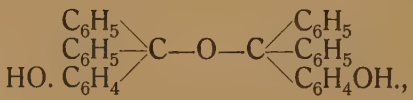
Das Oxytriphenylcarbinol selbst erhält man aus der gereinigten Benzolverbindung durch Umkrystallisieren aus

Eisessig und Wasser in glänzenden schwach gelbgefärbten sechsseitigen Täfelchen. *Bistrzycki* und *Herbst*[1]) haben diese Substanz aus Oxytriphenylessigsäure durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten und ihr Verhalten genau untersucht. Sie geben den Schmelzpunkt 138—139° an, während ich 143—144° fand. Auch das von mir aus einem später zu erwähnenden Grunde nach ihrer Vorschrift hergergestellte Oxytriphenylcarbinol schmolz bei 143—144°. Die sonstigen Eigenschaften stimmen bei beiden Präparaten vollkommen überein.

**Diphenyl-methylenchinon.**



*Bistrzycki* und *Herbst* fanden bei der Untersuchung des Oxytriphenylcarbinols, dass dasselbe äusserst leicht beim Erhitzen verwittert. Als sie die Substanz bei 90° bis zur Gewichtskonstanz erhitzten, fanden sie, dass aus je zwei Molekülen Oxytriphenylcarbinol ein Molekül Wasser abgespalten wurde. Sie erklärten diese Reaktion dadurch, dass die Anhydrisierung zwischen zwei Carbinolhydroxylen stattgefunden haben sollte unter Bilduug eines substituierten Methyläthers:



da die Substanz noch in Alkali löslich war. Sie bemühten sich dann vergeblich die Wasserabspaltung des Oxytriphenylcarbinols so zu bewirken, dass aus einem Molekül Oxycarbinol ein Molekül Wasser austreten sollte unter Bildung des Diphenylmethylenchinons, das als Mustersubstanz der Aurine ein besonderes Interesse besass. Meine Beobachtungen bestätigten die Resultate der beiden Forscher, es gelang mir

[1]) B. 34, 3073 [1901] 35, 3173 [1902].

aber auch, das gesuchte Chinon zu erhalten. Um jeden Zweifel auszuschliessen, stellte ich mir zunächst das Oxytriphenylcarbinol nach der Vorschrift von *Bistrzycki* und *Herbst*[1]) her und verglich dasselbe mit dem aus dem Anisyldiphenylcarbinol dargestellten. Beide Substanzen bildeten die gleiche Benzolverbindung und als ich die aus Eisessig und Wasser erhaltenen gelblichen Blättchen bei 90° bis zur Gewichtskonstanz erhitzte, verloren beide gleich viel Wasser:

I 1,0250 Sbstz.: 0,0346 $H_2O$ (nach *Bistr.*)
II 1,2884 Sbstz.: 0,0430 $H_2O$ (aus Anisyldiphenylcarbinol)
2 $C_{19}H_{16}O_2$—$H_2O$ Ber. $H_2O$ 3,26
Gef. $H_2O$ I 3,36 II 3,33.

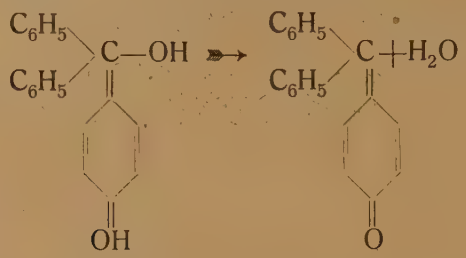
Beide Substanzen schmolzen nach dem Erhitzen noch bei 143—144° wie das Oxytriphenylcarbinol. Aber es war auch jetzt noch eine Gasentwicklung beim Schmelzen zu beobachten. Ich erhitzte daher eine grössere Probe der Substanz in einem Reagensglase im Ölbade auf 150°, bis keine Bläschen mehr aus der geschmolzenen Masse aufstiegen. Als ich das erkaltete glasige Produkt mit trocknem Äther übergoss, zerfiel es sofort in ein krystallinisches Pulver, das ganz andere Eigenschaften besass als die Ausgangssubstanz. Ich stellte mir nun eine grössere Menge nach folgender Vorschrift her:

Reines Oxytriphenylcarbinol erhitzt man in einem Reagensglase im Ölbade auf 150—160°. Die Masse schäumt auf und am oberen Ende des Reagensglases kondensieren sich kleine Wassertropfen. Nach einstündigem Erhitzen ist die Wasserabspaltung beendet; man lässt erkalten, löst die spröde glasige, dunkelorange gefärbte Masse in Benzol auf und setzt absoluten Äther hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Krystallen, die teils in langen Nadeln, teils in kurzen Prismen krystallisieren. Nach dem Abfiltrieren und nochmaligen Umkrystallisieren aus Benzol

[1]) B. 34 [3073].

und Äther ist die Substanz analysenrein. Sie bildet prächtige, orange gefärbte Prismen oder Nadeln, die im Sonnenlicht violetten Reflex zeigen. Sie ist in Äther schwer, in Benzol leicht löslich.

Der Vorgang ist also folgendermassen zu formulieren:



Durch ihre Schwerlöslichkeit in Äther und Natronlauge sowie durch ihr sonstiges Aussehen ist die Verbindung scharf vom Oxytriphenylcarbinol sowie auch vom *Bistrzycki*schen anhydridartigen Körper unterschieden. Sie hat mit Letzterem aber das gemeinsam, dass sie mit wasserhaltigen Lösungsmitteln sehr leicht wieder in Oxytriphenylcarbinol übergeht. Sie schmilzt scharf bei 168°. Die Analyse stimmt aufs Beste mit den berechneten Zahlen überein:

0,1488 Sbst.: 0,4812 $CO_2$, 0,0738 $H_2O$

$C_{19}H_{14}O$ Ber. C 88,37 H 5,42

Gef. C 88,20 H 5,51.

Es war nun noch das Zwischenprodukt, der *Bistrzycki*sche Körper aufzuklären. Es stellte sich heraus, dass dieses nichts anderes als eine lockere Verbindung aus je einem Molekül Oxytriphenylcarbinol und Diphenyl-methylenchinon war. Wenn man nämlich das bei 90° getrocknete Produkt unter Erwärmen in absolutem Äther löst, so krystallisiert das Chinon beim Erkalten heraus, während das Oxytriphenylcarbinol, das in Äther sehr leicht löslich ist in Lösung bleibt. Ja, man kann sogar andererseits die Verbindung aus dem Oxytriphenylcarbinol und dem Methylenchinon darstellen, wenn man gleiche Moleküle in Benzol

löst und Ligroïn hinzusetzt. Sie krystallisiert dann in gelben zu Drusen vereinigten zugespitzten Prismen heraus. Man kann den Körper in Hinsicht auf seine leichte Zersetzung bezw. Bildung nun wohl kaum als substituierten Methyläther ansehen, sondern es ist wahrscheinlicher, dass ein Phenolsalz des Chinons vorliegt.

Analyse des Phenolsalzes:

0,1924 Sbstz.: 0,6002 $CO_2$, 0,1002 $H_2O$

$C_{38}H_{30}O_3$ Ber. C 85,35 H 5,61

Gef. C 85,08 H 5,78.

Das Diphenylmethylenchinon zeigt wenig charakteristische Reaktionen. Wegen seines leichten Überganges in Oxytriphenylcarbinol sind dies meistens Reaktionen des Letzteren. So lassen sich aus Beiden Verbindungen mit Bisulfit darstellen, die indentisch sind. Man löst die eine oder andere Substanz in Alkohol, setzt einen Überschuss von 35 prozentiger Bisulfitlösung hinzu und isoliert die Verbindung genau in der beim Anisyldiphenylcarbinol beschriebenen Weise. Man erhält so das Oxytriphenylmethylsulfonsaure Natrium in silberglänzenden zu Drusen vereinigten langen zugespitzten Blättchen, die lichtempfindlich sind.

0,1698 Sbstz.: 0,3322 $CO_2$, 0,0830 $H_2O$

0,3088 Sbstz.: 0,1742 $BaSO_4$

$C_{19}H_{15}SO_4Na.3^1{}_2H_2O$ Ber. C 53,64, H 5,17 S 7,53 Na 5,41

Gef. C 53,36, H 5,43 S 7,74 Na 5,37.

### Verbindung mit Hydroxylamin.

Oxytriphenylcarbinol bezw. Diphenylmethylenchinon werden in Eisessig gelöst und eine Eisessiglösung von freiem Hydroxylamin hinzugesetzt. Diese bereitet man in der Weise, dass man salzsaures Hydroxylamin mit der berechneten Menge Kaliumacetat in Eisessig umsetzt und das ausgeschiedene Chlornatrium abfiltriert. Beim Zusatz der Eisessighydroxylaminlösung, die im Überschuss angewendet werden muss,

wird die vorher dunkelgelbe Farbe fast entfärbt und nach einiger Zeit scheidet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der aus farblosen, vierseitigen zu Drusen vereinigten Nädelchen besteht. Wenn die Ausscheidung beendet ist, filtriert man ab und wäscht zuerst mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser aus. Da die Substanz äusserst empfindlich ist und bei dem Versuche, sie umzukrystallisieren grösstenteils zersetzt wird, wurde sie im Vakuum über Ätznatron bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann analysiert: I 0,1290 Sbstz.: 5 ccm N (16°, 715 mm)

II 0,1632 Sbstz.: 6 ccm N (14° 709 mm)

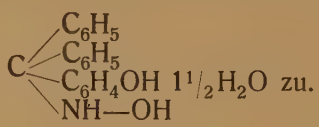
III 0,1310 Sbstz.: 0,3429 $CO_2$, 0,0714 $H_2O$

IV 0,1334 Sbstz.: 0,3516 $CO_2$, 0,0750 $H_2O$

$C_{19}H_{17}NO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ Ber. N 4,40 C 71,69 H 6,24

Gef. N I 4,26, II 4,04, C III 71,39, IV 71,88, H: III 6,05, IV 6,29.

Der Körper ist eine Hydroxylaminverbindung des Oxytriphenylcarbinols. Wenn man ihn nämlich in wenig Alkohol löst, zu der Lösung verdünnte Schwefelsäure hinzusetzt, so wird die Verbindung zersetzt. Man filtriert von ungelöstem Rückstande ab, übersättigt das Filtrat mit Natronlauge setzt etwas *Fehling*sche Lösung hinzu. Diese wird schon in der Kälte reduziert. Dem Körper kommt also die Formel

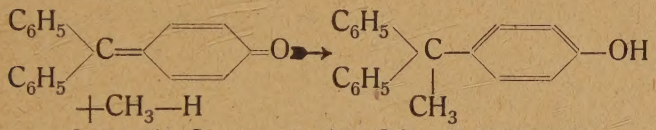



Ein Versuch, mit a Benzylhydroxylamin einen Körper mit besseren Eigenschaften zu erhalten, misslang. Beide Substanzen reagieren nicht damit.

### Mono-oxy-triphenyl-äthan.

Lässt man die Jodmethylmagnesiumverbindung auf das Diphenylmethylenchinon einwirken, so reagiert dieses energisch damit. 0,5 g Magnesiumspähne werden in 5,0 g Jodmethyl

und 25,0 g absoluten Äther gelöst. In diese Lösung trägt man allmählich 3,0 g gepulvertes Methylenchinon ein. Die Substanz löst sich unter jedesmaligem Aufbrausen auf. Man erwärmt dann noch einige Zeit im Ölbade, zersetzt die Masse mit Wasser und verdünnter Säure, hebt die Ätherlösung ab und destilliert schliesslich den Äther nach dem Waschen mit Bikarbonatlösung ab. Der Rückstand, ein braunes Öl, wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig gereinigt, und man erhält so einen farblosen, in langen Nädelchen krystallisierenden Körper, der bei 119—120° zu einer farblosen Flüssigkeit ohne Gasentwicklung schmilzt. Da der Körper in verdünnter Natronlauge löslich ist, ist er ein Phenol. Die Einwirkung des Jodmethylmagnesiums ist in der Weise vor sich gegangen, dass der Körper unter Addition von Methan zu Oxytriphenylaethan reduziert wurde:



I 0,1456 Sbstz.: 0,4662 $CO_2$, 0,0906 $H_2O$
II 0,1568 Sbstz.: 0,5026 $CO_2$, 0,0966 $H_2O$

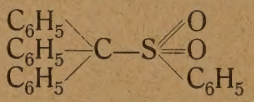
$C_{20}H_{18}O$ Ber. C 87,59 H 6,57
Gef. C I 87,33, II 87,42 H I 6,91, II 6,84

Das Chinon in analoger Weise mit Brombenzolmagnesium behandelt hätte eigentlich das Oxytetraphenylmethan geben sollen. Die Reaktion geht aber hier nicht in der gewünschten Weise vor sich. In der Hauptsache erhält man ein nicht krystallisierendes braunes Harz, während als Nebenprodukt in geringer Menge ein weisser Körper entsteht, der in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, in Chloroform leicht löslich ist. Aus Chloroform und Methylalkohol krystallisiert er in mikroskopischen farblosen Prismen, die in Alkalien unlöslich sind dagegen sich in konzentrierter Schwefesäure mit prachtvoll kirschroter Farbe lösen. Eine nähere Untersuchung der Substanz ist bis jetzt noch nicht erfolgt.

# Anhang.

## Reaktionen der Chlormethane mit Benzolsulfinsäure.

Triphenyl-methyl-phenyl-sulfon:

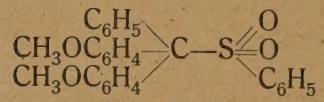


3,0 Triphenylchlormethan löst man in absolutem Äther, übergiesst mit dieser Lösung 3 g benzolsulfinsaures Natrium[1]) und destilliert den Äther im Wasserbade ab. Den Rückstand zieht man wiederholt mit trocknem Benzol aus, konzentriert die Benzollösung und fällt das Sulfon mit Äther aus. Man erhält so grosse, silberglänzende vierseitige Blätter, die in Äther und Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich sind. Man reinigt sie durch Umkrystallisieren aus Benzol und Äther. Schmpkt. 175—176°.

0,1768 Sbstz.: 0,5046 $CO_2$, 0,0834 $H_2O$—0,4400 Sbstz.: 0,2692 $BaSO_4$

$C_{25}H_{20}SO_2$ Ber. C 78,12 H 5,21 S 8,33
Gef. C 78,15 H 5,24 S 8,40

## Dianisyl-phenyl-methyl-phenyl-sulfon



3,0 Dianisyl-phenylchlormethan in derselben Weise mit benzolsulfinsaurem Natrium behandelt geben das bei 160—161° schmelzende Dianisyl-phenyl-methyl-phenyl-sulfon. Die

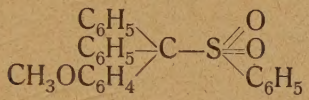
[1]) Schiller u. Otto (B. 9, 1585).

Substanz krystallisiert in farblosen scharfkantigen spröden Prismen, die sich sehr leicht am Licht röten.

I 0,1630 Sbstz: 0,4358 $CO_2$, 0,0812 $H_2O$ II 0,1646 Sbstz.: 0,4402 $CO_2$, 0,0814 $H_2O$—0,3622 Sbstz.: 0,1966 $BaSO_4$.

$C_{27}H_{24}SO_4$ Ber. C 72,97 H 5,40 S 7,21
Gef. C I 72,91 II 72,94 H I 5,53 II 5,49 S 7,45.

**Das Anisyldiphenyl-methyl-phenylsulfon**



bildet, auf gleichem Wege erhalten, kleine zu Drusen vereinigte Nädelchen, die sich am Licht orange färben Schmpkt. 165—166°.

0,1684 Sbstz.: 0,46,40 $CO_2$, 0,0816 $H_2O$—0,4572 Sbstz.: 0,2604 $BaSO_4$

$C_{26}H_{22}SO_3$ Ber. C 75,36 H 5,31 S 7,73
Gef. C 75,15 H 5,38 S 7,82